

L357 ANSWER 111 OF 154 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

AN 1995:220877 HCAPLUS

DN 122:35184

TI Secondary lithium batteries

IN Tanaka, Hidetoshi; Yamamoto, Kohei; Hino, Yoshihisa; Harada, Yoshiro;

Nagura, Hideaki

PA Fuji Electrochemical Co Ltd, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM H01M004-02

ICS H01M010-40

CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PI JP 06251764	A2	19940909	JP.1993-31722	19930222
----------------	----	----------	---------------	----------

AB The batteries comprise stacks of Li-metal oxide cathodes, separators, Li-

intercalatable C anodes, nonaq. electrolytes, and ion-conductive thin films, that are independent on the electrode reactions,

formed on the

anode and cathode surfaces. The thin layers may be formed by radiofrequency sputtering. The batteries have a high cycle life.

ST lithium battery electrode coating; ion conductor coating battery electrode

IT Electrodes

(battery, ion-conducting layer-coated lithium)

IT Coke

RL: DEV (Device component use); USES (Uses)

(pitch, anode; lithiated battery anodes with ion-conducting coating)

IT 12031-65-1, Lithium nickel oxide (LiNiO<sub>2</sub>) 12057-17-9, Lithium manganese

oxide (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 12190-79-3

RL: DEV (Device component use); USES (Uses)

(battery cathodes with ion-conducting coating)

IT 101993-97-9, Lithium phosphate silicate (Li<sub>18</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)

120479-61-0, Aluminum lithium titanium phosphate

(Al<sub>0.3</sub>Li<sub>1.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) 135544-19-3, Aluminum lithium zirconium phosphate (Al<sub>0.3</sub>Li<sub>1.3</sub>Zr<sub>1.9</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(battery cathodes with ion-conducting coating of)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-251764

(43) 公開日 平成6年(1994)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	B			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-31722	(71) 出願人	000237721 富士電気化学株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成5年(1993)2月22日	(72) 発明者	田中 秀敏 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
		(72) 発明者	山本 浩平 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
		(72) 発明者	日野 義久 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 一色 健輔 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 リチウム二次電池のサイクル特性を向上させる。

【構成】  $\text{LiCoO}_2$  を含む正極板と、セパレータと、ピッチコークスを含む負極板とを順次重ね合わせた構造を有する発電要素と非水電解液とを備えたリチウム二次電池の前記正極板および負極板の表面に、この正極板と負極板との間の電極反応に関与しない  $\text{Li}_x\text{Si}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}_{0.4}\text{O}_4$  なる成分を有するイオン伝導性薄膜を、RFスパッタ法を用いて形成した。

(2)

特開平6-251764

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム-金属複合酸化物を有する正極と、セバレータと、リチウムのドーブ、脱ドーブが可能である炭素質材料を有する負極とを順次重ね合わせた構造を有する発電要素と非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、

前記正極および負極の表面に該正極と該負極との間の電極反応に関与しないイオン伝導性薄膜が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記イオン伝導性薄膜がRFスパッタ法を用いて形成されることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、サイクル特性の向上を図ることができるリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム-金属複合酸化物を用い、負極として $\text{Li}$ イオンをドーブ、脱ドーブが可能な炭素質材料からなるリチウム担持体を備えたいわゆるロッキングチェアー形のリチウム二次電池は、放電時においては $\text{Li}$ イオンが正極側に移行し、充電時においては $\text{Li}$ イオンが負極側に移行するもので、高い電池電圧および高エネルギー密度を得られることから、コンピュータのメモリバックアップ用電源など、種々の分野での利用が考えられている。

【0003】 この種のリチウム二次電池としては、例えば特開平3-22366号公報に開示されているものがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このようなリチウム二次電池にあっては、本来の電池としての電極反応以外にも、正負極表面上で $\text{Li}$ イオンを消費しながら電解液の分解反応などの副次的な反応が進行するために、充放電サイクルを繰り返すに当たって電極反応に関与する $\text{Li}$ イオンが減少し、放電容量が低下して行くというサイクル特性劣化の問題があった。

【0005】 この発明は前記の問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性の劣化を抑制することができるリチウム二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために本発明は、リチウム-金属複合酸化物を有する正極と、セバレータと、リチウムのドーブ、脱ドーブが可能である炭素質材料を有する負極とを順次重ね合わせた構造を有する発電要素と非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記正極および負極の表面に該正極と該負極との間の電極反応に関与しないイオン伝導性薄膜が形成されていることを特徴とする。

【0007】 ここで、前記イオン伝導性薄膜は、RFス

2

パッタ法を用いて形成されることが好ましい。

【0008】

【作用】 正極活物質および負極の表面に電池電極反応に関与しないイオン伝導性薄膜が形成されているので、 $\text{Li}$ イオンは正極活物質あるいは負極と副次的な反応を起こして不活性化されることがなく、充放電サイクルを繰り返してもサイクル特性は劣化しない。またこの薄膜はイオン伝導性を有しており $\text{Li}$ イオンの通過を支障することがないので、本来の電池電極反応を妨げることはない。

【0009】 なお、前記イオン伝導性薄膜をRFスパッタ法を用いて形成すれば、正極活物質または負極の表面上の微細な凹凸部にも、均一に薄膜を生成させることができる。

【0010】

【実施例】 以下、本発明の好適実施例につき添付図面を参照して詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0011】 《実施例1》 図1に、本実施例の正極板の模式的な断面図を示す。この正極板1の製造工程は次に示すとおりである。正極活物質として、リチウム-金属複合酸化物10としての $\text{LiCoO}_2$ を86重量%、導電剤12としての黒鉛およびアセチレンブラックをそれぞれ4重量%、バインダー14としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)を6重量%混合して作製した粉体に、N-メチル-2-ピロリジノン $100:120$ の割合で混合し混練した。このようにして得られた正極活物質のスラリーを、アルミニウム板30(本実施例にあっては厚さ $20\mu\text{m}$ )に塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で1時間熱風乾燥炉内で乾燥させ、その後圧延して充填密度を高めて正極板1を作製した。そして、この正極板1に塗布された正極活物質の表面に、RFスパッタ法を用いて $\text{Li}_{1.6}\text{Si}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ なる組成を有するイオン伝導性非晶質薄膜20を生成して被覆した。

【0012】 他方、図2に、本実施例の負極板2の模式的な断面図を示す。この負極板2を作製するにあたり、まず $\text{Li}$ イオンのドーブ、脱ドーブが可能である炭素質材料40としてのピッチコークスを70重量%、導電剤42としてのアセチレンブラックを10重量%、フッ素系バインダー44を20重量%混合して作製した粉体に、N-メチル-2-ピロリジノン $100:120$ の割合で混合して混練した。このようにして得られた負極合剤のスラリーを銅板60(本実施例にあっては厚さ $10\mu\text{m}$ )に塗布して、 $150^\circ\text{C}$ 、30分間真空乾燥炉中で乾燥させて負極板2を作製した。そして、この負極板2にRFスパッタ法を用いて $\text{Li}_{1.6}\text{Si}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ なる組成を有するイオン伝導性非晶質薄膜50を生成して被覆した。

【0013】 以上のようにして得られた正極板1および負極板2の間にポリプロピレン製マイクロポーラスフィ

(3)

特開平6-251764

3

ルムからなるセパレータ3を介装しスパイラル状に捲回して発電要素とし、この発電要素を負極板4に収装した後エチレンカーボネートと炭酸ジエチルとの混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解して得られた非水電解液を含浸させて、図3に示すスパイラル形リチウム二次電池を完成した。

【0014】《実施例2》正極活物質として、リチウム-金属複合酸化物10としてのLiNiO<sub>2</sub>を70重量%、導電剤12としての黒鉛およびアセチレンブラックをそれぞれ10重量%、フッ素系バインダー14を10重量%混合して作製した粉体に、N-メチル-2-ピロリジノンを100:200の割合で加えて混練した。このようにして得られた正極活物質のスラリーを、アルミニウム板30(本実施例にあっては厚さ20μm)に塗布し、80℃で1時間熱風乾燥炉内で乾燥させ、その後圧延して充填密度を高めて正極板1を作製した。そして、この正極板1に塗布された正極活物質の表面に、RFスパッタ法を用いてLi<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>なる組成を有するイオン伝導性非晶質薄膜20を生成して被覆した。

【0015】他方、Liイオンのドーブ、脱ドーブが可能である炭素質材料40としての天然黒鉛を70重量%、導電剤42としてのアセチレンブラックを10重量%、フッ素系バインダー44を20重量%混合して作製した粉体に、N-メチル-2-ピロリジノンを100:120の割合で混合して混練した。このようにして得られた負極合剤のスラリーを銅板60(本実施例にあっては厚さ10μm)に塗布して、150℃、30分間真空乾燥炉中で乾燥させて負極板2を作製した。そして、この負極板2にRFスパッタ法を用いてLi<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>なる組成を有するイオン伝導性非晶質薄膜50を生成して被覆した。

【0016】以上のようにして得られた正極板1および負極板2を用いて、前記実施例1と同様にスパイラル形リチウム二次電池を完成した。

【0017】《実施例3》正極活物質として、リチウム-金属複合酸化物10としてのLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を85重量%、導電剤12としてのアセチレンブラックを7重量%、フッ素系バインダー14を8重量%混合して作製した粉体に、N-メチル-2-ピロリジノンを100:120の割合で加えて混練した。このようにして得られた正極活物質のスラリーを、アルミニウム板30(本実施例にあっては厚さ20μm)に塗布し、80℃、1時間熱風乾燥炉内で乾燥させ、その後圧延して充填密度を高めて正極板1を作製した。そして、この正極板1に塗布された正極活物質の表面に、RFスパッタ法を用いてLi<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Zr<sub>1.9</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>なる組成を有するイオン伝導性非晶質薄膜20を生成して被覆した。

【0018】他方、Liイオンのドーブ、脱ドーブが可能である炭素質材料40としての天然黒鉛を70重量

4

%、導電剤42としてのアセチレンブラックを10重量%、フッ素系バインダー44を20重量%混合して作製した粉体に、N-メチル-2-ピロリジノンを100:120の割合で混合して混練した。このようにして得られた負極合剤のスラリーを、銅板60(本実施例にあっては厚さ10μm)に塗布して、150℃、30分間真空乾燥炉中で乾燥させて負極板2を作製した。そして、この負極板2にRFスパッタ法を用いてLi<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Zr<sub>1.9</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>なる組成を有するイオン伝導性非晶質薄膜50を生成して被覆した。

【0019】以上のようにして得られた正極板1および負極板2を用いて、前記実施例1、2と同様にスパイラル形リチウム二次電池を完成した。

【0020】次に、本実施例の作用について説明する。図4～図6は、前記実施例1～3に係るスパイラル形リチウム二次電池のサイクル特性に対して従来の同形電池のサイクル特性を比較例として示したグラフである。ここで比較例の電池とは、イオン伝導性非晶質薄膜20、50がそれぞれ設けられていない正極板と負極板とを用い、その他は実施例1～3の電池と同様の仕様で完成されたスパイラル形リチウム二次電池を示す。このグラフから明らかなように、本願発明の実施例1～3に係る電池は、比較例の従来電池と異なり充放電サイクルの反復に伴う放電容量の減少、すなわちサイクル特性の劣化がほとんどないことが分かる。また、完成後の初期放電容量自体も正極板および負極板にイオン伝導性非晶質薄膜20、50が設けられていない比較例に比べて増加している。

【0021】これは、正極活物質および負極合剤の表面を、電池電極反応とは直接関与しないイオン伝導性非晶質薄膜で被覆したことによって、Liイオンの消費を伴う電解液の分解反応や正極活物質および負極合剤表面上でのLiイオンの不活性化を伴う副次的な反応が防止されるためと推定される。

【0022】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によれば、正極活物質および負極合剤の表面に電池電極反応に関与しないイオン伝導性薄膜が形成されているので、Liイオンは正極活物質あるいは負極合剤と副次的な反応を起こしては消費されたり不活性化されることがなく、サイクル特性の劣化を抑制することができる。

【0023】さらに、前記イオン伝導性薄膜をRFスパッタ法を用いて形成すれば、正極活物質または負極合剤表面上の微細な凹凸部にも、均一に薄膜を生成させることができ、サイクル特性の劣化をより確実に抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明に係る正極板の一実施例の断面を示す模式図である。

(4)

特開平6-251764

5

6

【図2】本願発明に係る負極板の一実施例の断面を示す模式図である。

【図3】スパイラル形リチウム二次電池の断面図である。

【図4】本願第一実施例に係るスパイラル形リチウム二次電池のサイクル特性と従来の同形電池のサイクル特性とを比較して示すグラフである。

【図5】本願第二実施例に係るスパイラル形リチウム二次電池のサイクル特性と従来の同形電池のサイクル特性とを比較して示すグラフである。

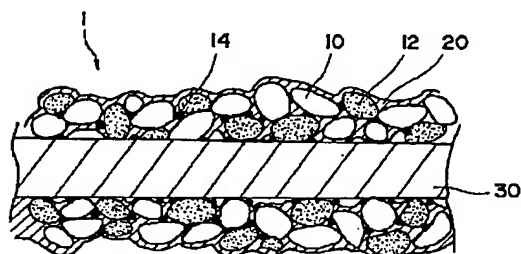
【図6】本願第三実施例に係るスパイラル形リチウム二

次電池のサイクル特性と従来の同形電池のサイクル特性とを比較して示すグラフである。

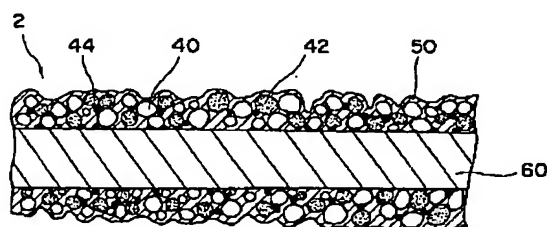
【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 負極缶
- 10 リチウム-金属複合酸化物
- 40 炭素質材料 (リチウムのドーブ, 脱ドーブが可能)
- 10 な

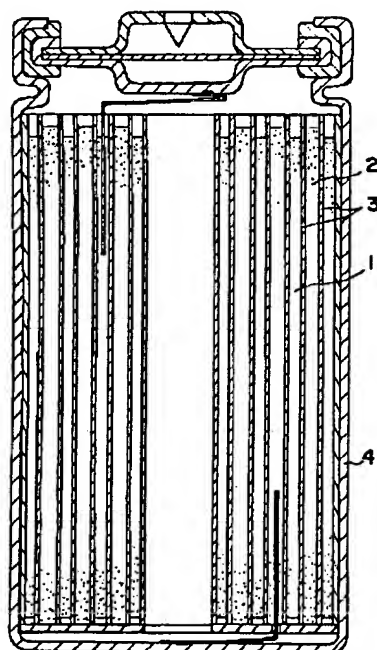
【図1】



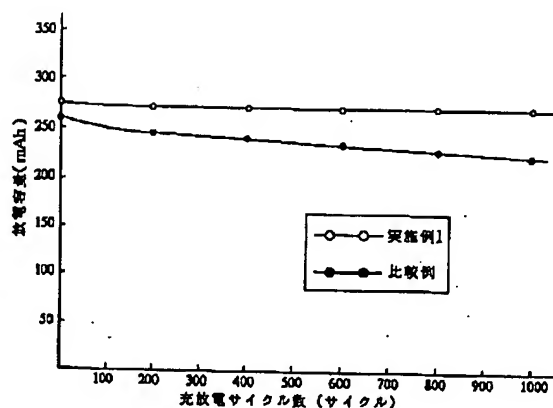
【図2】



【図3】



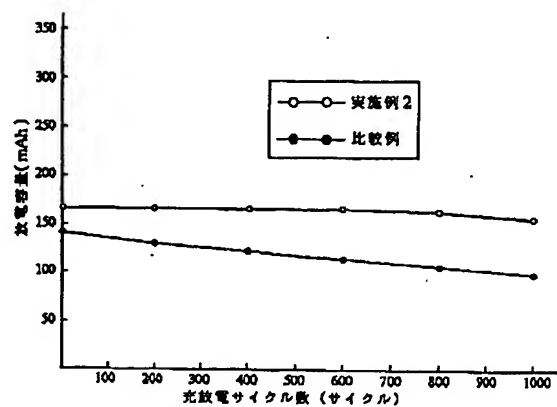
【図4】



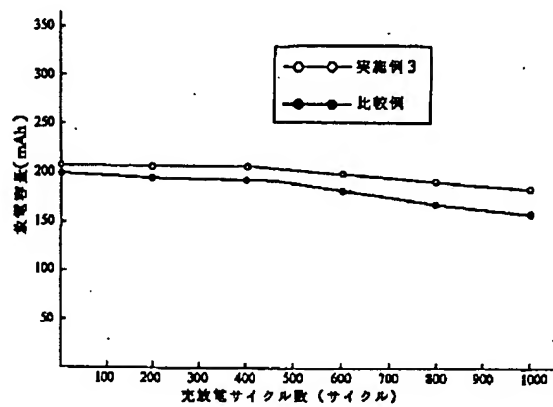
(5)

特開平6-251764

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 吉郎

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72)発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内